

VINYLDENE FLUORIDE-BASED RESIN FIBER, ITS PRODUCTION AND FIBER FOR MARINE RAW MATERIAL

Publication number: JP7216635

Also published as:

Publication date: 1995-08-15

 US5658663 (A1)

Inventor: MIZUNO TAKEYA; OHIRA SEIICHI; ITO MITSURU;
MUNAKATA KAZUYUKI; HASHIMOTO SATOSHI

Applicant: KUREHA CHEMICAL IND CO LTD

Classification:

- **international:** D01F6/12; D01F6/32; D01F6/02; D01F6/28; (IPC1-7):
D01F6/12; D01F6/32

- **europen:** D01F6/12

Application number: JP19940138069 19940527

Priority number(s): JP19940138069 19940527; JP19930151319 19930528;
JP19930340056 19931207; US19950563055 19951127

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7216635

PURPOSE: To obtain a vinylidene fluoride-based resin fiber capable of preferably being used for fishing a heavy-class fish such as tuna and to provide a method for producing the fiber. **CONSTITUTION:** In this vinylidene fluoride-based resin fiber having a diameter of ≥ 0.5 mm, when each absorbance ratio (alpha/beta) of alpha type crystal to beta-type crystal is defined as R and radius of fiber cross section as (r), and R at the center point is defined as Rc and R at the point of r/3 from the center point as Rb, and R at the point of 2r/3 from the center point is defined as Ra, R in each point is in the specific range or Ra is ≥ 0.5 mm and fracture point and tensile strength per unit cross section are specific values or above. The fiber can be produced by melting and spinning the vinylidene fluoride-based resin and cooling the resultant fiber at an atmospheric temperature of 60-140 deg.C and then pre-heating the resultant undrawn yarn at an atmospheric temperature of 70-140 deg.C and drawing the yarn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216635

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl.⁶

D 01 F 6/12
6/32

識別記号

庁内整理番号

Z

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数9 FD (全7頁)

(21) 出願番号	特願平6-138069	(71) 出願人	000001100 吳羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月27日	(72) 発明者	水野 弘也 茨城県土浦市東崎町13-1-201
(31) 優先権主張番号	特願平5-151319	(72) 発明者	大平 清一 茨城県土浦市富士崎1-1-13-307
(32) 優先日	平5(1993)5月28日	(72) 発明者	伊藤 滉 福島県いわき市勿来町四沢潮見第93
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(72) 発明者	宗形 一幸 福島県いわき市植田町横町42-2
(31) 優先権主張番号	特願平5-340056	(72) 発明者	橋本 智 茨城県新治郡玉里村大字上玉里21-138
(32) 優先日	平5(1993)12月7日	(74) 代理人	弁理士 岡田 敦彦
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂繊維およびその製造方法ならびに水産資材用繊維

(57) 【要約】

【目的】マグロ等の重量級の魚を釣り上げる際に好適に使用し得るフッ化ビニリデン系樹脂繊維およびその製造方法を提供する。

【構成】直径が0.5mm以上であり、 α 型結晶と β 型結晶の各吸光度比(α/β)をR、繊維断面の半径をrとし、中心点のRをR_c、中心点から $r/3$ の点のRをR_b、中心点から $2r/3$ の点のRをR_aで表した場合、上記の各点におけるRが特定の範囲であるか、または、直径が0.5mm以上であり、単位断面積当たりの破断点エネルギー及び引張強度が特定の値以上であるフッ化ビニリデン系樹脂繊維。これらの繊維は、フッ化ビニリデン系樹脂を溶融紡糸した後に60~140°Cの雰囲気温度で冷却し、次いで、得られた未延伸糸を70~140°Cの雰囲気温度で予熱した後に延伸することによって製造することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径が0.5mm以上であり、 α 型結晶と β 型結晶の各吸光度比(α/β)をR、繊維断面の半径をrとし、中心点のRをRc、中心点から $r/3$ の点のRをRb、中心点から $2r/3$ の点のRをRaで表した場合、上記の各点におけるRが次の式(1)及び(2)を満足することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【数1】

$$Ra \geq 0.5 \quad (1)$$

$$Rb \geq (Ra + Rc) / 3.0 \quad (2)$$

【請求項2】 直径が0.5mm以上であり、引張速度6m/secの条件下で測定した単位断面積当たりの破断点エネルギーが4,000Kg/cm以上で且つ引張速度0.005m/secの条件下で測定した引張強度が50Kg/mm²以上であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【請求項3】 引張速度6m/secの条件下で測定した単位断面積当たりの破断点エネルギーが4,000～7,000Kg/cmで且つ引張速度0.005m/secの条件下で測定した引張強度が50～80Kg/mm²である請求項2に記載のフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【請求項4】 初期弾性率が200Kg/mm²以下である請求項2又は3に記載のフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【請求項5】 請求項1に記載の式(1)及び(2)で規定されるRa及びRbの値を有している請求項2～4の何れかに記載のフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【請求項6】 フッ化ビニリデン系樹脂がフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体である請求項1～5の何れかに記載のフッ化ビニリデン系樹脂繊維。

【請求項7】 フッ化ビニリデン系樹脂を溶融紡糸した後に60～140℃の雰囲気温度で冷却し、次いで、得られた未延伸糸を70～140℃の雰囲気温度で予熱した後に延伸することを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のフッ化ビニリデン系樹脂繊維の製造方法。

【請求項8】 請求項1～6の何れかに記載の繊維より成ることを特徴とする水産資材用繊維。

【請求項9】 水中での平行光線透過率が28%以上である請求項8に記載の水産資材用繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂繊維およびその製造方法ならびに水産資材用繊維に関するものである。本発明の水産資材用繊維は、特に、マグロ等の重量級の魚を釣り上げる際に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、フッ化ビニリデン系樹脂繊維

は、屈折率が水に近く水中で見え難い特徴を有するため、水産資材用繊維、例えば、釣糸、魚網などに貢用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マグロ等の重量級の魚を釣り上げる際には、大きな繊維径、例えば0.5mm以上のフッ化ビニリデン系樹脂繊維が必要であるが、単に、繊維径を大きくするだけでは、重量級の魚用の繊維としては不十分である。

【0004】すなわち、例えばマグロの場合、餌に食いつくと60Km/hの速度で潜ると言われており、繊維には急激な衝撃力が掛かる。従って、重量級の魚用の繊維としては、上記の様な衝撃力に抗し、糸切れを起こすことなく魚を釣り上げることが出来、しかも、作業性が良好であること等のために種々の特性が要求される。

【0005】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、マグロ等の重量級の魚を釣り上げる際に好適に使用し得るフッ化ビニリデン系樹脂繊維およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のパラメータで規定されるフッ化ビニリデン系樹脂繊維によって上記の目的を容易に達成することが出来、斯かるフッ化ビニリデン系樹脂繊維は、原料樹脂を溶融紡糸した後に特定の温度で冷却し、且つ、延伸前に特定の温度で予熱することにより得ることが出来るとの知見を得た。

【0007】本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その第1の要旨は、直径が0.5mm以上であり、 α 型結晶と β 型結晶の各吸光度比(α/β)をR、繊維断面の半径をrとし、中心点のRをRc、中心点から $r/3$ の点のRをRb、中心点から $2r/3$ の点のRをRaで表した場合、上記の各点におけるRが次の式(1)及び(2)を満足することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂繊維に存する。

【数2】

$$Ra \geq 0.5 \quad (1)$$

$$Rb \geq (Ra + Rc) / 3.0 \quad (2)$$

【0008】そして、本発明の第2の要旨は、直径が0.5mm以上であり、引張速度6m/secの条件下で測定した単位断面積当たりの破断点エネルギーが4,000Kg/cm以上で且つ引張速度0.005m/secの条件下で測定した引張強度が50Kg/mm²以上であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂繊維に存する。

【0009】また、本発明の第3の要旨は、フッ化ビニリデン系樹脂を溶融紡糸した後に60～140℃の雰囲気温度で冷却し、次いで、得られた未延伸糸を70～140℃の雰囲気温度で予熱した後に延伸することを特徴とする上記の各フッ化ビニリデン系樹脂繊維の製造方法

に存し、更に、本発明の第4の要旨は、上記の各繊維より成ることを特徴とする水産資材用繊維に存する。

【0010】先ず、本発明の第1の要旨に係るフッ化ビニリデン系樹脂繊維について説明する。以下、上記の繊維を繊維Aと略記する。繊維Aを構成するフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単重合体の他、フッ化ビニリデンと他の单量体との共重合体またはこれらの混合物が用いられる。フッ化ビニリデンと共重合可能な他の单量体としては、フッ化ビニル、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0011】フッ化ビニリデンと他の单量体との共重合体において、フッ化ビニリデン単位の含有量は、通常、70モル%以上とされる。また、フッ化ビニリデン系樹脂には、その性質を妨げない限り、フッ化ビニリデン系樹脂に対して相溶性を有する他の樹脂、可塑剤、無機フィラー等を混合してもよい。本発明においては、特に、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体が好適に用いられる。

【0012】フッ化ビニリデン系樹脂のインヒレント粘度(η_{inh})は、通常、1.30d1/g以上、好ましくは1.35~2.00d1/g、更に好ましくは1.40~1.80d1/gの範囲である。

【0013】繊維Aの直径は、0.5mm以上であるが、通常は0.5~5mm、好ましくは1~3mmの範囲とされる。繊維Aの最大の特徴は、繊維断面の結晶構造にある。すなわち、繊維Aは、以下に説明する理由により、 α 型結晶と β 型結晶の各吸光度比(α/β)をR、繊維断面の半径をrとし、中心点のRをRc、中心点からr/3の点のRをRb、中心点から2r/3の点のRをRaで表した場合、上記の各点におけるRが前記の式(1)及び(2)を満足することが重要である。

【0014】水産資材用繊維には、前述の様に種々の特性が要求されるが、引張伸度と引張強力も重要な要求特性である。すなわち、引張伸度は、魚を釣り上げる際の繊維に伝わる衝撃力を緩和すると共に繊維に柔軟性を与える物性であり、引張伸度の高い繊維は、取り扱い性の優れた水産資材用繊維となる。また、引張強力は、糸切れに影響を及ぼす物性であり、引張強力の高い繊維は、マグロの様な重量級の魚を釣り上げることを可能にする。

【0015】ところで、引張強力は、引張強度と繊維断面積の積として表され、従って、高い引張強力は、引張強度を高くするか又は繊維断面積を大きくすること(繊維径を大きくすること)によって得られる。水産資材用繊維の中でも特に延繩の場合は、より大きな引張強力が要求されるために繊維径は大きくされるが、更に大きな引張強力を得るために、引張強度を高くすることが必要である。

【0016】しかしながら、繊維径0.5mm以上のフッ化ビニリデン系樹脂繊維においては、充分な引張伸度の繊維は未だ出現しておらず、特に、引張伸度と引張強度の優れた繊維は未だ出現していない。ところで、本発明者等のフッ化ビニリデン系樹脂繊維の結晶構造に関する研究によって次のことが判明した。

【0017】すなわち、配向した結晶系が平面シクザグ構造の β 型結晶構造は、配向方向の緊張度が高く、また、これに伴い、通常、非晶部分も配向方向に緊張度が高い。そして、配向方向に緊張度が高過ぎる場合は、分子鎖間で均一に外力を支える効果が低下する。一方、配向した結晶系が1/2ラセンの分子構造である α 型結晶構造は、配向方向の緊張度が β 型結晶構造よりも低いために適度な伸びを有して外力を吸収する。従って、フッ化ビニリデン系樹脂繊維においては、引張伸度の観点からは β 型結晶構造よりも α 型結晶構造の方が有利であり、従って、繊維の結晶構造の α/β 比を適切な範囲にする必要がある。

【0018】本発明の繊維Aにおけるバラメータは、上記の知見に基づいて規定されたものである。繊維Aは、従来のフッ化ビニリデン系樹脂繊維に比し、 α 型結晶構造に富み、繊維断面における構造が表層から中心に向かって β 型結晶構造が増加し、且つ、前記の式(2)を満足する。その結果、繊維Aは、引張伸度と引張強度に優れている。また、そして、繊維Aにおいて、Raは、好ましくは0.5~1.3、更に好ましくは0.6~1.0の範囲である。すなわち、Raの値が大きい程(α 型結晶が増加する程)引張伸度が高く、逆に、Raの値が小さい程(β 型結晶が増加する程)引張強度が高くなる。従って、引張伸度と引張強度との兼ね合いから、Raの範囲は上記の範囲が推奨される。また、Rcは、好ましくは0.02~1.0、更に好ましくは0.02~0.5、特に好ましくは0.02~0.2の範囲である。すなわち、上記の通り、 β 型結晶が増加する程に引張強度が高くなるが、過延伸になるとRcが0に限りなく近くなり、その結果としてミクロボイドが発生して引張強度が低下する。従って、斯かる観点から、Rcの範囲は0.02以上であることが推奨される。

【0019】上記の吸光度比(α/β)は、顕鏡FT-IR(フーリエ変換赤外分光)装置を用い、次の様にして測定することが出来る。すなわち、先ず、ミクロトームを用い、繊維を長さ方向に対して直角に10 μ mの厚さで輪切りにして円板状の試料を作成する。次いで、円板状の試料の半径を3等分し、中心点を(c)、中心点(c)から円周方向に向かう1/3の点を(b)、2/3の点を(a)と定め、各点における吸光度比(α/β)を顕鏡FT-IR装置で測定する。そして、得られたチャートから、 α 型結晶に由来する吸収765cm⁻¹の吸光度(an)と β 型結晶に由来する吸収843cm⁻¹の吸光度(bn)を求め、各点における吸光度比(α

$\beta = a_n / b_n$ すなわち、 R_c 、 R_b 、 R_a を算出する。

【0020】繊維Aにおいて、結晶化度は低くするのが好ましく、具体的には25~55%の範囲、好ましくは30~45%の範囲とするのがよい。すなわち、結晶化度を低く抑えることにより、繊維に対して所謂ゴム的性質を付与することが出来、その結果、引張伸度を一層大きくすることが出来る。

【0021】上記の結晶化度は、融解熱量（融解エンタルピー）から次の方法によって測定され、全結晶がポリフッ化ビニリデンの α 型結晶であると仮定して算出された値を意味する。すなわち、先ず、DSC（示差走査熱量計）を用い、試料10mg、昇温速度10°C/mi n. の条件下で試料の融解熱量X (Joule/g) を測定する。次いで、J. Polymer Sci. Phys. 11, 2153 (1973)においてK. NakagawaとY. Ishidaによって報告されたポリフッ化ビニリデンの α 型結晶の融解熱量1435cal/mol (93.7 Joule/g) の数値に基づき、 $100 \cdot X / 93.7$ の式により、結晶化度(%)を算出する。

【0022】次に、本発明の第2の要旨に係るフッ化ビニリデン系樹脂繊維について説明する。以下、上記の繊維を繊維Bと略記する。繊維Bを構成するフッ化ビニリデン系樹脂は、前記の繊維Aと同様である。

【0023】繊維Bの直径は、0.5mm以上であるが、通常は0.5~5mm、好ましくは1~3mmの範囲とされる。繊維Bの最大の特徴は、単位断面積当たりの破断点エネルギー及び引張強度について特定の値を備えている点にある。すなわち、繊維Bは、以下に説明する理由により、引張速度6m/secの条件下で測定した単位断面積当たりの破断点エネルギーが4,000Kg/cm以上で且つ引張速度0.005m/secの条件下で測定した引張強度が50Kg/mm²以上であることが重要である。

【0024】すなわち、前述の通り、引張強力は、糸切れに影響を及ぼす物性であり、引張強力の高い繊維は、マグロの様な重量級の魚を釣り上げることを可能にする。一方、前述の通り、重量級の魚用の繊維の場合は、大きな衝撃力が掛かるため、これに抗して糸切れ防止を図る必要があり、斯かる観点から、繊維Bには、上記の様な値の破断点エネルギーが規定される。

【0025】特に、初期弾性率が200Kg/mm²以下に規定された繊維Bは、しなやかさを備えて作業性が良好であるために0.5mm以上の繊維径の水産資材用繊維として好ましい。好ましい初期弾性率は、150~180Kg/mm²である。斯かる繊維Bは、従来のフッ化ビニリデン系樹脂繊維に比し、破断点エネルギー及び引張強度が高いことから糸切れが少なく、しかも、魚を釣り上げる際の作業性も良好である。また、繊維B

は、前記の式(1)及び(2)で規定される R_a 及び R_b の値を同時に有することも出来る。

【0026】次に、本発明の第3の要旨に係る製造方法について説明する。本発明の繊維A及びBは、何れも、フッ化ビニリデン系樹脂を溶融紡糸した後に60~140°Cの雰囲気温度で冷却し、次いで、得られた未延伸糸を70~140°Cの雰囲気温度で予熱した後に延伸することを特徴とする本発明の製造方法に従って製造することが出来る。本発明においては、延伸後に緩和熱処理を行なうのが好ましい。

【0027】溶融紡糸の温度は、通常200~350°C、好ましくは220~300°Cであり、冷却雰囲気温度は、好ましくは90~110°C、予熱雰囲気温度は、好ましくは80~125°C、延伸雰囲気温度は、通常130~175°C、好ましくは140~170°C、延伸倍率は、通常4.5~8.0倍、好ましくは5~6.5倍、緩和温度は、通常80~180°C、緩和率は、5~20%の範囲から選択される。なお、上記の冷却と予熱は1工程で行なうことも可能である。

【0028】上記の冷却、予熱、延伸の各処理は、フッ化ビニリデン系樹脂と化学的に不活性な熱媒体、例えば、シリコンオイル、流動パラフィン、グリセリン等を用いた適宜の大きさの浴中で行なわれ、緩和熱処理は、乾熱中、例えば、所定温度に加熱された不活性気体中で行なわれる。なお、延伸は、一段延伸または多段延伸の何れであってもよい。

【0029】一般に繊維径が0.5mm以上の繊維は、繊維全体に熱が十分に伝わり難く、繊維断面における表層から中心に亘って β 型結晶構造に対する α 型結晶構造の比率、すなわち、 α/β が低くなり易く、また、繊維断面の全体に亘り α/β が同一となり難い。従って、特に、本発明の繊維Aを得るためには、熱が繊維全体に均一に伝わる様に前記の各処理を行なう必要がある。具体的には、溶融押出機における押し出し速度は小さく、また、冷却、予熱、などの処理においては、充分な滞浴時間を適宜選択することが肝要である。これらのこととは、本発明の繊維Bを得る場合にも同様に適用される。

【0030】そして、上記の様な製造条件の選択により、繊維表面のミクロな凹凸および繊維内部のミクロなボイドの発生を抑制することが出来、本発明の繊維A及びBは、水中での平行光線透過率が28%以上であると言う優れた透明性を有する。

【0031】次に、本発明の第4の要旨に係る水産資材用繊維について説明する。本発明の水産資材用繊維は、前述の繊維A又はBより成ることを特徴とする。特に、水産資材用繊維としては、水中での平行光線透過率が28%以上である繊維が好ましい。斯かる繊維は、高い漁獲量を期待することが出来る。すなわち、前述の通り、フッ化ビニリデン系樹脂繊維は、屈折率が水に近くて水中で見え難い特徴を有するため、水産資材用の繊維とし

て賞用されているが、水中でより一層見え難い纖維とするためには、水中での透明性が高いこと、換言すれば、水中での平行光線透過率が大きいことが重要である。特に、纖維径が0.5 mm以上と大きい場合は、水中での平行光線透過率の大きさは一層重要である。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、得られた纖維の物性測定は、次の方法によって行なった。

【0033】(1) 吸光度比R (α/β) と結晶化度
本文に記載した方法により測定した。そして、何れも、5点の試料の平均値として算出した。

【0034】(2) 引張伸度と引張強度

引張試験機（オリエンテック社製「テンションUTM-III-100」）を用い次の方法によって測定した。すなわち、先ず、1本の纖維から、約5 m間隔で長さ1 mの試験纖維を10個採取し、その試験纖維の両端を引張試験機のつかみ具である直径13 mmの丸棒に3周巻き付けて固定すると共に試験長を300 mmとし、次いで、23°C、60%RH雰囲気中、引張速度300 mm/分の条件下、各試験纖維の引張伸度と引張強度を測定し、その平均値を算出する。

【0035】(3) 単位断面積当りの破断点エネルギー計装化衝撃試験機（オリエンテック社製「テンションUTM-5」）を用い次の方法によって測定した。すなわち、先ず、1本の纖維から、約5 m間隔で長さ1 mの試験纖維を10個採取し、その試験纖維の両端を計装化衝撃試験機のつかみ具である直径13 mmの丸棒に3周巻き付けて固定すると共に試験長を300 mmとし、次いで、23°C、60%RH雰囲気中、引張速度6 m/secの条件下、各試験纖維の破断点エネルギーを求め、得られた破断点エネルギーを纖維断面積で割り、単位断面積当りの破断点エネルギーを計算し、その平均値を算出する。

【0036】(4) 平行光線透過率

1本の纖維を長さ43 mmに切り揃えて幅が約36 mmとなるように横一列に並べ、その両端をテープで固定して纖維試料とする。液体測定用石英セル（石英セル内寸：高さ43 mm×幅36 mm×厚さ10 mm）に蒸留水を入れ、この中に上記の纖維試料を片側のセル内面に接するように入れる。そして、このセルを豪価計（日本電色工業社製「Σ80型」）にセットし、水中での平行光線透過率を測定する。

【0037】実施例1

*

* ノズル径8 mmのノズルを有する溶融押出機を用い、ノズル温度265°Cの条件下、フッ化ビニリデン92重量部と六フッ化プロピレン8重量部から得られたインヒレント粘度1.47の共重合体ペレットを溶融紡糸し、105°Cのグリセリン浴中に導入して徐冷し、糸径4.47 mmの未延伸糸を得た。

【0038】次いで、上記の未延伸糸を95°Cのグリセリン浴（予熱浴）中で予熱し、150°Cのグリセリン浴（延伸浴）中で約6.4倍に延伸し、130°Cの熱乾中で約12%の緩和処理を行ない巻き取った。溶融押出機における押出速度は20 g/分、予熱浴中の滞留時間は約2.3秒、延伸浴中の滞留時間は約7秒であった。製造条件を表1に示し、得られた纖維の物性測定の結果を表2に示す。

【0039】実施例2

実施例1と同様の押出機を用い、ノズル温度265°Cの条件下、インヒレント粘度1.55のポリフッ化ビニリデン樹脂100重量部に対してポリエステル可塑剤6.5重量部を添加したペレットを溶融紡糸し、120°Cのグリセリン浴中に導入して徐冷し、糸径4.30 mmの未延伸糸を得た。

【0040】次いで、上記の未延伸糸を110°Cのグリセリン浴（予熱浴）中で予熱し、165°Cのグリセリン浴（延伸浴）中で約6.0倍に延伸し、140°Cの熱乾中で約13%の緩和処理を行ない巻き取った。溶融押出機における押出速度、予熱浴中の滞留時間、延伸浴中の滞留時間は、何れも、実施例1と同一とした。製造条件を表1に示し、得られた纖維の物性測定の結果を表2に示す。

【0041】実施例3

ノズル径9 mmのノズルを有する溶融押出機を用い、ノズル温度265°Cの条件下、フッ化ビニリデン92重量部と六フッ化プロピレン8重量部から得られたインヒレント粘度1.47の共重合体ペレットを溶融紡糸し、112°Cのグリセリン浴中に導入して徐冷し、糸径4.37 mmの未延伸糸を得た。

【0042】次いで、上記の未延伸糸を92°Cのグリセリン浴（予熱浴）中で予熱し、159°Cのグリセリン浴（延伸浴）中で約6.3倍に延伸し、135°Cの熱乾中で約15%の緩和処理を行ない巻き取った。溶融押出機における押出速度は20 g/分、予熱浴中の滞留時間は約2.0秒、延伸浴中の滞留時間は約5秒であった。製造条件を表1に示し、得られた纖維の物性測定の結果を表2に示す。

【0043】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
押出速度 (g/min)	20	20	20
ノズル温度 (°C)	265	265	265

9

10

冷却温度 (°C)	105	120	112
予熱温度 (°C)	95	110	92
予熱浴滞留時間 (sec)	23	23	20
延伸温度 (°C)	150	165	159
延伸倍率 (倍)	6.4	6.0	6.3
延伸浴中媒体	グリセリン	グリセリン	グリセリン
延伸浴滞留時間 (sec)	7	7	5
緩和熱処理温度 (°C)	130	140	135
緩和処理率 (%)	12	13	15

【0044】

* * 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3
インヒレント粘度	1.47	1.55	1.47
繊維径 (mm)	1.87	1.88	1.74
結晶化度 (%)	36	53	37
α/β			
R a	1.25	1.15	0.80
R b	0.86	0.80	0.42
R c	0.20	0.35	0.05
破断点エネルギー (Kg/cm)	58000	48000	52000
引張強度 (Kg/mm ²)	58	63	61
引張伸度 (%)	67	60	90
弹性率 (Kg/mm ²)	170	190	180
平行光線透過率 (水中 : %)	32	29	33

(注) 破断点エネルギーは、繊維の単位断面積当たりの値を示す。

【0045】比較例1

実施例1と同様の押出機を用い、ノズル温度250°Cの条件下、インヒレント粘度1.00のポリフィッ化ビニリデン樹脂のペレットを溶融紡糸し、110°Cのグリセリン浴中に導入して徐冷し、糸径3.96mmの未延伸糸を得た。次いで、上記の未延伸糸を100°Cのスチーム浴（延伸浴）中で約5.5倍に延伸し、150°Cの熱乾中で約15%の緩和処理を行ない巻き取った。溶融押出機における押出速度は21g/分とし、延伸浴中の滞留時間は、実施例1と同一とした。製造条件を表2に示し、得られた繊維の物性測定の結果を表3に示す。

【0046】比較例2

※実施例1と同様の押出機を用い、ノズル温度250°Cの条件下、インヒレント粘度1.20のポリフィッ化ビニリデン樹脂100重量部に対してポリエステル可塑剤5.0重量部を添加したペレットを溶融紡糸し、70°Cの温水浴中に導入して徐冷し、糸径4.61mmの未延伸糸を得た。次いで、上記の未延伸糸を100°Cのスチーム浴（延伸浴）中で約6.3倍に延伸し、150°Cの熱乾中で約10%の緩和処理を行ない巻き取った。溶融押出機における押出速度は24g/分とし、延伸浴中の滞留時間は、実施例1と同一とした。製造条件を表2に示し、得られた繊維の物性測定の結果を表3に示す。

【0047】

【表3】

※40

	比較例1	比較例2
押出速度 (g/min)	21	24
ノズル温度 (°C)	250	250
冷却温度 (°C)	110	70
予熱温度 (°C)	—	—
予熱浴滞留時間 (sec)	—	—
延伸温度 (°C)	100	100
延伸倍率 (倍)	5.5	6.3
延伸浴中媒体	スチーム	スチーム

11

延伸浴滞留時間 (sec)	7	7
緩和熱処理温度 (°C)	150	150
緩和処理率 (%)	15	10

[0048]

* * 【表4】

	比較例1	比較例2
繊維径 (mm)	1.83	1.95
結晶化度 (%)	57	57
α/β		
R a	1.50	0.62
R b	0.27	0.20
R c	0.24	0.01
破断点エネルギー (Kg/cm)	43000	38000
引張強度 (Kg/mm ²)	29	37
引張伸度 (%)	44	36
弾性率 (Kg/mm ²)	230	190
平行光線透過率 (水中: %)	27	25

(注) 破断点エネルギーは、繊維の単位断面積当たりの値 20 の重量級の魚を釣り上げる際に好適に使用し得るフッ化ビニリデン系樹脂繊維およびその製造方法が提供される。

[0049]

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、マグロ等